

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-026739

(43)Date of publication of application : 29.01.1990

(51)Int.Cl.

B32B 27/36  
// B29C 55/02  
C08J 7/04  
C08J 9/00  
B29K 67:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 63-178322

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.07.1988

(72)Inventor : UHARA KENJI  
KOBAYASHI HIROAKI  
TSUNASHIMA KENJI

**(54) COMPOSITE FILM AND PRINTING BASE MATERIAL FOR PRINTER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the strength and heat resistance, as well as, have a cushioning property suitable to use by employing the layer filled highly with the substance forming a cavity through orientation as a fundamental layer, and laminating the surface layer which is smooth in its surface.

**CONSTITUTION:** A composite film consisting of the surface layer B provided on a fundamental layer A and the one surface or the layer A is of the type wherein the fundamental layer A is a composition contained, to the polyester 100 pts.wt., with thermoplastic resin and/or inorganic particles 5-100 pts.wt. which is a different kind of the polyester. And, the surface roughness of the surface layer B is made to be 1.0  $\mu$ m or less, as well as, the cushioning rate of the whole laminated layer is made to be 10-50%. And, the thermoplastic resin except the polyester employed in the fundamental layer A is used as a thermoplastic resin. Among these resin, non-compatible resin may be preferable relative to the polyester. Thus, the laminated film with a small surface roughness and an excellent cushioning rate can be obtained, more preferable, a printing base material for printer with an excellent printing property can also be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-96281

(24) (44) 公告日 平成 6 年 (1994) 11 月 30 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36		7016-4F		
B 2 9 C 55/02		7639-4F		
B 4 1 M 5/00		8808-2H		
C 0 8 J 7/04	CFD			

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-178322	(71) 出願人	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22) 出願日	昭和63年(1988) 7 月 18 日	(72) 発明者	鶴原 賢治 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開平2-26739	(72) 発明者	小林 弘明 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成 2 年 (1990) 1 月 29 日	(72) 発明者	網島 研二 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
		審査官	小林 正巳

(54) 【発明の名称】 複合フィルム及びプリンター用印字基材

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基本層 (A) 及び該基本層 (A) の少なくとも片面に設けられた表面層 (B) からなる複合フィルムであって、該基本層 (A) はポリエステル 100 重量部に対し、該ポリエステルと異種の熱可塑性樹脂及び／又は無機粒子 5 ～ 100 重量部を含有せしめた組成物からなり、該表面層 (B) の表面粗さが 1.0 μm 以下であり、かつ積層体全体のクッション率が 10 ～ 50% であることを特徴とする複合フィルム。

【請求項 2】熱可塑性樹脂が基本層 (A) におけるポリエステルに対し非相溶な樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の複合フィルム。

【請求項 3】熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の複合フィルム。

【請求項 4】請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合フ

2

ルムの表面層 (B) にインク受容層が設けられたことを特徴とするプリンター用印字基材。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、複合フィルムに関する。更に詳しくはプリンター印字基材や像形成用材料に適した複合フィルムに関する。

【従来の技術】

従来、プリンター印字基材や像形成用材料としては、ポリオレフィン系の合成紙をベースとしたものや、原紙の上に酸化チタンなどの白色顔料を混練したポリエチレンを耐水層として設け、その上に感光性写真乳剤層を塗布した、いわゆる印画紙等が知られている。

また、上記印画紙は破れ易く、耐水性も十分ではない (端面から吸水) ため、こうした欠点を改良する基材と

して、熱可塑性樹脂を用いることが提案されている。例えば、酸化チタンと硫酸バリウムを熱可塑性樹脂に配合した例（特公昭56-4901号）、ポリエステルに硫酸バリウムを配合した例（特公昭60-30930号）、ポリエステルに酸化チタンを配合した例（特開昭61-118746号）などがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記従来の技術において、印画紙は、破れ易く、耐水性も十分ではない。また、ポリオレフィン系の合成紙をベースとしたものは、耐熱性が悪く、感熱転写型プリンター用印字基材として用いた場合には、印字した際プリント時の熱でカールを起こしたり、印字面が波打ったりする。

更に、特公昭56-4901号や特公昭60-30930号、特開昭61-118746号等における基材フィルムを印字基材に用いた場合、クッション性や表面粗さに関する配慮が欠けているため、プリント時の印字適性が悪く、印字が不鮮明となったり、インクの載りが悪い、いわゆる抜けを生じたりする。特に、画像の鮮明さが必要とされるビデオプリンターにおいては、不鮮明な画像した得られず、実用化に至っていない。

又、従来技術では、複合フィルムではなかったため、無機粒子及び／又は熱可塑性樹脂が高充填された場合、製膜時の破れや表面の荒れが大きくなるといった問題があった。又無機粒子の場合、その粒子表面のポリエステルとの非親和性のためか、ポリエステル中に体積分率で高充填させるのが困難であり、従ってクッション率も十分ではなかった。

本発明は、かかる問題点を解決し、強度、耐熱性に優れたポリエステルを用いた複合フィルム、特にプリンター用印字基材、像形成用材料の用途に適したクッション性の良い複合フィルムを提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、基本層（A）および該基本層（A）の少なくとも片面に設けられた表面層（B）からなる複合フィルムであって、該基本層（A）はポリエステル100重量部に対し、該ポリエステルと異種の熱可塑性樹脂及び／又は無機粒子5～100重量部を含有せしめた粗成物からなり、該表面層（B）の表面粗さが $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ積層体全体のクッション率が10～50%であることを特徴とする複合フィルムに関するものである。

本発明におけるポリエステルとは、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸-5-硫酸ナトリウム塩、アジピン酸、セバシン酸、2,6-ジカルボキシナフタリン等、ジオール成分として、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物などよりなるポリエス

テルである。機械的強度、耐熱性の点から、エチレンテレフタレート単位又は2,6-エチレンナフタレート単位が50モル%以上のポリエステルが好ましく、より好ましくはエチレンテレフタレート単位又は2,6-エチレンナフタレート単位が70モル%以上のポリエステルである。

また、このポリエステルの中には、公知の各種添加剤、例えば酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、蛍光発色剤等が添加されていてもよい。

本発明における熱可塑性樹脂としては、基本層（A）に用いるポリエステル以外の熱可塑性樹脂を用いる。この中でも、ポリエステルに対し、非相溶な樹脂が好ましい。ポリエステルに対し非相溶な熱可塑性樹脂とは、示差走査熱量計（DSC）で公知の方法での測定において、ポリエステルと該熱可塑性樹脂とを熔融混合において、ポリエステルに相当するガラス転移温度（以下 $T_g$ と略する）以外に該熱可塑性樹脂に相当する $T_g$ が観測される樹脂である。ポリエステルに対し、非相溶な熱可塑性樹脂は、ポリエステル中では、粒子状に分散し、延伸によりポリエステルフィルム中に空所を形成せしめる効果が大い。このような熱可塑性樹脂の融点は、ポリエステルの融点よりも低温であり、かつフィルム支持体を配向させるに用いる温度よりも高温であることが好ましい。かかる点から、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテンのようなオレフィン系の重合体又はその共重合体が好ましい。特にポリプロピレン系が好ましい。延伸による空所を微細化し、表面粗さを小さくするために、カルボキシ基やエポキシ基等の極性基やポリエステルと反応性のある官能基をもったオレフィン系の重合体及び共重合体を添加すると分散径が小さくなり、ひいては延伸による空所を微細化でき、表面粗さも小さくなるので更に好ましい。

本発明でいう無機粒子とは、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、アルミナ、タルク、クレー等が挙げられる。この中でも、プリント時の印字適性点から粒子形状が粒状の酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ等の粒状が好ましい。

また、無機粒子の平均粒径は、 $0.1\sim 4\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.3\sim 3\mu\text{m}$ である。

本発明においては、かかる熱可塑性樹脂及び／又は無機粒子を基本層（A）のポリエステル100重量部に対し5～100重量部、好ましくは10～50重量部含有させる。熱可塑性樹脂と無機粒子両者を基本層のポリエステルに含有せしめるのが好ましい。含有量がこの範囲より少ないと積層全体のクッション率を本発明範囲内にすることが難しく、印字適性に優れた印字基材が得られない。一方、多すぎると、延伸工程での破れが頻発して好ましくない。

本発明の表面層（B）の基本となる樹脂組成物としては、熔融押出可能な熱可塑性樹脂であれば特に限定されないか、好ましくは前述の如きポリエステルである。こ

の表面層(B)のポリエステルにも、前述の如き熱可塑性樹脂及び／又は無機粒子を含有せしめてもよいが、本発明範囲の表面粗さに容易にコントロールするためには、無機粒子のみが好ましく、また該無機粒子の平均粒径は、 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

熱可塑性樹脂及び／又は無機粒子をポリエステル中に混合する方法は、予め熔融混合し、それを押出してもよく、また押出成形中に添加してもよいが、無機粒子を混合する場合は、ポリエステルの重合時に添加する方法が好ましい。

上述の如き基本層(A)と表面層(B)とを積層することによって、積層体全体のクッション率と表面粗さが適切なフィルムを製造することが可能となった。

本発明におけるフィルムの積層方法は、基本層(A)及び表面層(B)が熔融状態にあるとき積層されるのが最も好ましい。

また、積層構成は、(B)/(A)又は(B)/(A)/(B)が好ましいが、これら以外の積層体であってもよい。

本発明の積層体全体のクッション率は、 $10\sim 50\%$ 、好ましくは $20\sim 40\%$ である。フィルムが硬くてクッション率がこの範囲より小さい場合は、例えば印字基材として用いた場合、プリント時の印字適性が改良されない。一方、クッション率がこの範囲より大きいものは、逆に表面が柔らかすぎて塑性変形し、印字面の美観が損われるため好ましくない。

本発明でいうクッション率とは、フィルムに一定荷重をかけた時の厚さ変化量を定量化したものである。

本発明における複合フィルムの表面層(B)の表面粗さRaは、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.21\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.16\mu\text{m}$ 以下である。表面粗さRaがこの値より大きいと、印字基材として使用した場合の印字適性が改良されない。

本発明における複合フィルムの白色度は $75\%$ 以上が望ましく、光線反射率は $80\%$ 以上が好ましいが、これらに限定されるものではない。

本発明の複合フィルムは、機械的強度、寸法安定性の点から、少なくとも一軸に延伸されているのが好ましい。二軸に延伸する場合も、公知の方法(逐次又は同時二軸延伸方法)を用い得る。

また、本発明の複合フィルムの厚みは $25\sim 350\mu\text{m}$ が好ましい、より好ましくは $50\sim 200\mu\text{m}$ である。複合フィルムがこの範囲より薄いと、印字基材としての腰が弱すぎ、一方この範囲より厚いと硬すぎて取扱いにくい。

又、延伸により積層フィルムを作成する場合、無定形シートの厚み構成比に関して、層(A)の構成する厚みTaと層(B)の構成する厚みTbの比Ta/Tbは、 $0.5\sim 50$ が好ましく、より好ましくは $1\sim 10$ である。厚みの比Ta/Tbがこの範囲以上であると表面層の平滑化効果が小さくなり、延伸後の表面粗さが大きくなり、印字適性に劣るこ

とがある。また状態範囲以下であると、クッション率の適性化の単において不利となることがある。

次に、本発明の複合フィルムの製造方法について一例を挙げて説明する。本発明がこれらの例に限定されるものでないことはもちろんである。

予め真空乾燥された層(A)用及び層(B)用のポリマーチップを、それぞれ $250\sim 310^\circ\text{C}$ に加熱された2つの押出機に別々供給し、熔融する。次にスリット状口金内で、層(A)用ポリエステルの片面、又は両面に層

(B)用ポリエステルを積層して押出し、2層又は3層のシート状物に成形する。更にこのシートを表面温度 $30\sim 60^\circ\text{C}$ の冷却ドラムで冷却固化せしめ、無定形シートとした後、 $80\sim 110^\circ\text{C}$ に加熱した余熱ロール群に導き、縦延伸し、 $20\sim 30^\circ\text{C}$ のロール群で冷却する。続いて縦延伸したフィルムの両端をクリップでつかみながら、テンターに導き、 $80\sim 120^\circ\text{C}$ に加熱された雰囲気中で横延伸する。延伸倍率は、縦・横それぞれ $2\sim 5$ 倍に延伸するが、面積倍率は $6\sim 15$ 倍である。

面積倍率が小さいと、延伸むらを生じ易く、この範囲より大きいと、延伸時に破れを生じ易く、製膜が安定しない、場合により、こうして得られた二軸延伸フィルムを $190\sim 230^\circ\text{C}$ の熱固定温度で処理するのもよい。このような方法により本発明フィルムを得ることができる。

又は、このフィルムをプリンター用印字基材としている場合、印字されるラインキを受容する層の形成は、バーコート、リバースコート、グラビアコートなどの公知の方法で本発明フィルムに塗布することができる。

〔測定及び評価方法〕

(1) クッション率

三豊製ダイヤルゲージのスピンドル上部に $10\text{g}$ の台座を取りつけ、スピンドルをもち上げて測定台にセットしたサンプルの上に下す。台座の上に $50\text{g}$ の分銅を載せ、5秒後の読みとり、この時の値を $a\mu\text{m}$ とする。台座の分銅を $500\text{g}$ のものと取り替え、5秒後の厚みを読みとり、この時の値を $b\mu\text{m}$ とし、次式によりクッション率cを算出した

$$c = 100 \times (a - b) / a (\%)$$

注) ダイヤルゲージのタイプ: NO.2109-10測定子;  $3\text{mm}\phi$  硬球

(2) 平均粒子径

無機粒子をエタノール中に分散させ、遠心沈降式粒度分布測定装置(堀場製作所製CAPA500)を用いて測定し、体積平均径を算出し、平均粒子径とした。

(3) 表面粗さRa

JIS-B-0601に従って、触針式表面粗さ計(小坂研究所製ET-10)で測定した。測定倍率は、5万部、測定長は、 $1\text{mm}$ とし、5回の測定値を平均した。

(4) プリント時の印字適性

フィルム上にインク受容層を $3\mu\text{m}$ コーティングした

後、シャープ製ビデオプリンター-GZ-P108/Wにてプリントし、プリント状態を観察して判定した。

○：印字、画像が良好（本発明の目的は範囲内で好ましい）

×：印字、画像が不鮮明であ、一部欠落しているもの（本発明の目的に達しない）

（５）ポリプロピレンのアイソタクチック・インデックス（I.I）は、沸騰n-ヘプタンの抽出残量（wt%）で表わす。

（６）ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ は、ASTM D1601 10に従って、テトラリン中135°Cで測定した。dl/g単位で表わす。

（７）ポリエステル極限粘度は、ASTM D1601に従って、o-クロロフェノール中で測定したもので、dl/gで表わす。

（８）光線反射率：日立製作所製分光光度計323型で測定し、白さの代表値とされる450nmの反射率を用いた。M $\phi$ 白板を100%基準とした。

（９）白色度：JIS-L1073の2波長法により求めた値であり、目視判定とよく合う。

白色度H=4B-3G

ここで、B:分光光度計で測定した450nmの反射率

G:分光光度計で測定した550nmの反射率

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の一実施態様を説明する。

#### 実施例1

平均粒子径1 $\mu$ mの炭酸カルシウム15重量部、ポリプロピレン（極限粘度 $[\eta]$ =2.0。アイソタクチック・インデックス（I.I）=97）10重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（極限粘度（I.V）=0.60）からなる組成物を基本層（A）とし、平均粒子径0.6 $\mu$ mの炭酸カルシウム15重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（I.V=0.60）85重量部からなる組成物を表層（B）として、両者をスリット状口金で積層して押出し、無定形シートを得た。この無定形シートにおいて、積層構成をB/A/Bの3層とし、それぞれの厚みを50 $\mu$ m/500 $\mu$ m/50 $\mu$ mとした。その後90°Cに加熱した予熱ロール群で予熱し、延伸区間は非接触にして3.3倍に縦延伸して25°Cのロール群で冷却し、引続き延伸されたフィルムの両端部をクリップでつかみ、テンター内に導き、100°Cの雰囲気中で3.0倍に横延伸した後、200°Cの雰囲気中で熱固定し、3層積層フィルムを得た。この積層フィルムの表面粗さRaは0.02 $\mu$ m、クッション率は30%であった。

得られたフィルム上にインクの受容層として、下記組成物を3 $\mu$ m（固形分）の厚みにパーコートし、プリンター用印字のフィルムを得た。

・ポリエステル樹脂（東洋紡バイロン200）

10重量部 50

・アミノ変性シリコーン（信越化学工業製KF-393）0.5重量部

・エポキシ変性シリコーン（信越化学工業製X-22-343）0.5重量部

・トルエン/メチルエチルケトン=1/1 90重量部

得られた印字フィルムは、プリント時の印字適性が良好であった。

#### 比較例1～2

実施例1の無定形シートにおいて、積層構成をB/A/Bの3層とし、それぞれの厚みを5 $\mu$ m/590 $\mu$ m/5 $\mu$ mとした（比較例1）。

また、積層構成をB/A/Bの3層とし、それぞれの厚みを200 $\mu$ m/100 $\mu$ m/200 $\mu$ mとした（比較例2）。

それ以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを作成し、評価を行なった。その結果を表1表に示した。これらの結果から、基本層（A）の厚みと、表面層（B）の厚みを適切にすることにより、クッション率及び表面粗さを本発明範囲内に保て、ひいてはプリント時の印字適性が良好な印字基材が得られることが分る。

#### 20 実施例2,比較例3～4

平均粒子径1 $\mu$ mの二酸化チタン20重量部、低密度ポリエチレン（メルト・インデックス（M.I.=7、密度=0.919）10重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（極限粘度0.60）70重量部からなる組成物を基本層（A）とし、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭酸カルシウム15重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（極限粘度0.60）82重量部、ポリプロピレン（ $[\eta]$ =2.0、I.I=97）3重量部からなる組成物を表面層（B）とした以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを作成し、評価を行なった。その結果を第1表に示した。

実施例1と同様の手法で延伸条件のみ変化させた例を比較例3～4まで示した。

これらの結果からクッション率及び表面粗さを本発明の範囲内に保つことにより、プリント時の印字適性が良好な印字基材が得られることが分かる。又、本発明品を得るためには、適当な延伸条件が必要であることが分かる。

#### 実施例3、比較例5

40 平均粒子径3 $\mu$ mの炭酸カルシウム20重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（極限粘度0.60）80重量部からなる組成物を基本層（A）とし、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート（極限粘度0.60）100重量部を表面層（B）とした以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを作成し、評価を行なった。その結果を第1表に示した。

又、比較例として、無定形3層積層シートを作成する際、表面層（B）に、その組成物の供給をとめ、単層シートを作成し、実施例2と同一延伸条件で延伸したが、延伸中に破断した。このように積層にすることにより、

製膜性も改良できる。

#### 実施例4

ポリプロピレン ( $[\eta] = 2.0$ ,  $I.I = 97$ ) 20重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) 80重量部からなる組成物を基本層 (A) とし、平均粒子径  $0.6 \mu\text{m}$  の二酸化チタン10重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) 90重量部とからなる組成物を表面層として、両者をスリット状口金で積層して押出し、無定形シートを得た。

この無定形シートの積層構成は、B/Aの2層とし、それぞれの厚みを  $50 \mu\text{m}/500 \mu\text{m}$  とした。その後  $90^\circ\text{C}$  に加熱した予熱ロール群で予熱し、延伸区間は、非接触にして3.3倍に縦延伸して  $25^\circ\text{C}$  のロール群で冷却し、引続き延伸されたフィルムの両端部をクリップでつかみ、テンター内に導き、 $100^\circ\text{C}$  の雰囲気中で熱固定し、2層積層フィルムを得た。

実施例1と同様の手法で評価を行なった。その結果を第1表に示した。

#### 比較例6

ポリプロピレン ( $[\eta] = 2.0$ ,  $I.I = 97$ ) 55重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) からなる組成物を基本層 (A) とし、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) 表面層 (B) とした以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを作成した。

フィルムを延伸中に破断した。

#### 比較例7

平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウム55重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) からなる組成物を基本層 (A) とし、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) を表面とした以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを作成した。

フィルムは延伸中に破断した。

比較例4,5より、ポリエステルに対し、大量の熱可塑性樹脂及び/又は無機粒子を含有せしめた場合には、延伸中にしばしば破断することが分かる。

#### 比較例8

平均粒径  $2 \mu\text{m}$  の硫酸バリウム10重量部、ポリプロピレ

ン ( $[\eta] = 2.0$ ,  $I.I = 97$ ) 2重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) 88重量部からなる組成物を基本層 (A) とし、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度0.60) を表面層 (B) として、両者をスリット状口金で積層して押出し、無定形シートを得た以外は、実施例1と同様の手法でフィルムを製造し、評価した。

#### 実施例5

平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウム10重量部、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度 = 0.60) 75重量部、ポリフッ化ビニリデン (商標KFポリマー # 1000, 呉科化学工業 (株) 製) 15重量部からなる組成物を基本層 (A) とし、慣用のフィルム形成性ポリエチレンテレフタレート (極限粘度 = 0.60) を表面層 (B) とした以外は、実施例1と同様の手法で製膜・評価した。

#### 実施例6

エチレングリコールとナフタレン2,6-ジカルボンジメチルとエステル交換反応後、重縮合し、極限粘度0.67のポリエチレン2-6ナフタレー (2,6-PEN) チップを製造した。エステル交換反応条件は、触媒として酢酸カルシウムを用い、 $200 \sim 230^\circ\text{C}$  で7時間であり、重縮合反応は、三酸化アンチモンを用い、 $280 \sim 300^\circ\text{C}$  で3時間であった。

平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウム10重量部、ポリプロピレン ( $[\eta] = 2.0$ ,  $I.I = 97$ ) 15重量部、及び上記で製造した2,6-PEN75重量部からなる組成物を基本層 (A) とし、平均粒径  $0.6 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウム12重量部、上記の2,6-PEN88重量部からなる組成物を表面層 (B) とし、両者をスリット状口金で積層して押出し、無定形シートを得た。この無定形シートにおいて、積層構成をB/A/Bの3層とし、それぞれの厚みを  $50/500/50 (\mu\text{m})$  とした。その後、 $135^\circ\text{C}$  に加熱した予熱ロール群で予熱し、延伸区間は非接触にして、3.3倍に縦延伸して  $25^\circ\text{C}$  のロール群で冷却し、引続き延伸されたフィルムの両端部をクリップでつかみテンター内に導き、 $140^\circ\text{C}$  の雰囲気中で30倍に横延伸した後、 $225^\circ\text{C}$  の雰囲気中で熱固定し、3層積層フィルムを得た。得られたフィルムは、実施例1と同様の評価を行なった。その結果を第2表に示した。

第 1 表

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
基本層(A)の組成	PET*	同左	同左	同左		同左	同左	同左	同左	同左
	75	70	80	80		75	同左	70	同左	80
	炭酸カルシウム	二酸化チタン	炭酸カルシウム	無添加		炭酸カルシウム	同左	二酸化チタン	同左	炭酸カルシウム
	1	1	3	-		1	同左	1	同左	3
	無機粒子の平均粒径(μm)									
基本層(B)の組成	15	20	20	-		15	同左	20	同左	20
	PP**	LDPE***	無添加	PP		PP	同左	PP	同左	無添加
	10	10	-	20		10	同左	10	同左	-
	ポリエステルと非相溶な樹脂の量(重量部)									
基本層(C)の組成	PET	同左	同左	同左		PET	同左	同左	同左	-
	85	82	100	90		85	同左	82	同左	-
	炭酸カルシウム	同左	無添加	二酸化チタン		炭酸カルシウム	同左	炭酸カルシウム	同左	-
	0.6	0.6	-	0.6		0.6	同左	0.6	同左	-
	無機粒子の平均粒径(μm)									
無定形シートの種類	15	15	-	10		15	同左	15	同左	-
	無添加	PP	無添加	無添加		無添加	同左	PP	同左	-
	-	3	-	-		-	-	3	同左	-
	B/A/B	B/A/B	B/A/B	A/B		B/A/B	B/A/B	B/A/B	同左	A
	5	5	5	10		59	0.25	5	同左	-
延伸条件	90	90	90	90		90	90	100	90	90
	3.3	3.3	3.3	3.3		3.3	3.3	3.0	2.0	2.0
	100	100	100	100		100	100	120	100	100
	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	2.0	2.0
	縦延伸温度(℃)									
評価	表面粗さRa(μm)	0.2	0.1	0.04	0.25	1.75	0.02	0.05	0.1	
	クッション率(%)	20	30	15	25	19	5	7	7	
	印字適性	○	○	○	○	×	×	×	×	

\* PET: ポリエチレンテレフタレート

\*\* PP: ポリプロピレン

\*\*\* LDPE: 低密度ポリエチレン

## 第 2 表

		比較例			実施例	
		6	7	8	5	6
基本層(A) の組成	ポリエステルの種類	PET	同左	同左	同左	2-6-PEN
	// の量(重量部)	45	45	88	75	75
	無機粒子の種類	無添加	炭酸カルシウム	硫酸バリウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
	// の平均粒径( $\mu\text{m}$ )	—	1	2	1	1
	// の量(重量部)	—	55	10	10	10
	ポリエステルと非相溶な樹脂	PP	無添加	PP	PVDF*	PP
基本層(B) の組成	ポリエステルと非相溶な樹脂の量(重量部)	55	—	2	15	15
	基本となる樹脂	PET	同左	同左	同左	2-6-PEN
	// の量(重量部)	100	100	100	100	88
	無機粒子の種類	無添加	無添加	無添加	無添加	炭酸カルシウム
	// の平均粒径( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—	1
	// の量(重量部)	—	—	—	—	12
無定形シートの積層構成 (A)層の厚み/(B)層全体の厚み	添加樹脂	無添加	無添加	無添加	無添加	無添加
	// の量(重量部)	—	—	—	—	—
延伸条件	縦延伸温度( $^{\circ}\text{C}$ )	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B
	縦延伸倍率	5	5	5	5	5
	横延伸温度( $^{\circ}\text{C}$ )	破断	破断	90	90	135
	横延伸倍率	破断	破断	3.3	3.3	3.3
評価	表面粗さRa( $\mu\text{m}$ )	破断	破断	100	100	140
	クッション率(%)	破断	破断	3.0	3.0	3.0
	印字適性	破断	破断	0.01	0.25	0.04
		破断	破断	3	11	15
		破断	破断	×	○	○

\* PVDF: ポリフッ化ビニリデン

\*\* 2-6-PEN: ポリエチル2-6ナフタレート

## [発明の効果]

本発明の複合フィルムは、延伸により空所を形成する物質を高充填した層を基本層(A)とし、表面が平滑な表

面層(B)を積層してなるため、表面粗さが小さく、かつクッション率が良い積層フィルムが得られ、ひいては印字性の良いプリンター用印字基材が得られる。